

WEST**End of Result Set**

Generate Collection

Print

L7: Entry 1 of 1

File: DWPI

Jun 9, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1998-383025

DERWENT-WEEK: 199833

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Lithium secondary battery - has positive electrode active material of lithium manganese iron oxide

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

TOSHIBA BATTERY CO LTD

RAYN

PRIORITY-DATA: 1996JP-0310495 (November 21, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 10154510 A

June 9, 1998

011

H01M004/58

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 10154510A

November 21, 1996

1996JP-0310495

INT-CL (IPC): H01 M 4/02; H01 M 4/58; H01 M 10/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10154510A

BASIC-ABSTRACT:

A positive electrode active material is Li Mn Fe spinel compound of formula $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$, in which x and y are located within an area of polygon defined by the points of A - D in a two dimensional plane in which x and y are rectangular coordinates. A (x1 = 0.030, y1 = 0.050); B (x2 = 0.110, y2 = 0.050); C (x3 = 0.050, y3 = 0.200); D (x4 = 0.030, y4 = 0.200).

ADVANTAGE - High discharging capacity at the initial charging

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/7

TITLE-TERMS: LITHIUM SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL LITHIUM MANGANESE IRON OXIDE

DERWENT-CLASS: L03 X16

CPI-CODES: L03-E01B8;

EPI-CODES: X16-B01F1; X16-E01C;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-116304

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1998-299834

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-154510

(43)公開日 平成10年(1998)6月9日

(51)Int.Cl.^{*}

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

C

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平8-310495

(22)出願日 平成8年(1996)11月21日

(71)出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72)発明者 安斎 和雄

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝

電池株式会社内

(72)発明者 三石 巖

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝

電池株式会社内

(72)発明者 宮本 慎一

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝

電池株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

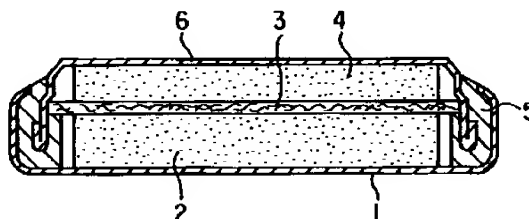
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 従来のリチウムマンガン複合酸化物よりも充放電の繰り返しによる劣化、つまりサイクル劣化の少ない正極活物質を含む正極を備えたリチウムイオン二次電池を提供するものである。

【解決手段】 正極活物質を含む正極と負極活物質を含む負極との間で充放電時にリチウムイオンの吸蔵・放出がなされるリチウムイオン二次電池において、前記正極活物質は、一般式 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}Fe_yO_4$ で表わされ、 x および y が x 、 y を直交座標とする二次元平面における特定の点で規定された多角形の内部の領域にあるリチウムマンガン鉄スピネル化合物からなることを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質を含む正極と負極活物質を含む負極との間で充放電時にリチウムイオンの吸蔵・放出がなされるリチウムイオン二次電池において、前記正極活物質は、一般式 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}Fe_yO_4$ で表わされ、 x および y が x, y を直交座標とする二次元平面における下記点A~Dで規定された多角形の内部の領域にあるリチウムマンガン鉄スピネル化合物からなることを特徴とするリチウム二次電池。

点A ($x_1=0.030, y_1=0.050$)

点B ($x_2=0.110, y_2=0.050$)

点C ($x_3=0.050, y_3=0.200$)

点D ($x_4=0.030, y_4=0.200$)

【請求項2】 前記負極活物質は、コークス、球状メソフェーズカーボンおよび繊維状メソフェーズカーボンから選ばれる少なくとも1つの炭素質材料からなることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記正極活物質は、一般式 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}Fe_yO_4$ で表わされ、 x および y が x, y を直交座標とする二次元平面における下記点A、E、Fで規定された三角形の内部の領域にあるリチウムマンガン鉄スピネル化合物からなることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

点A ($x_1=0.030, y_1=0.050$)

点E ($x_5=0.075, y_5=0.050$)

点F ($x_6=0.030, y_3=0.150$)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に関し、特に正極の活物質を改良したリチウム二次電池に係わる。

【0002】

【従来の技術】リチウムコバルト複合酸化物を正極活物質として含む正極およびコークスのような炭素質材料を含む負極を備えたリチウムイオン二次電池は、コードレスホンやパーソナルコンピュータの主電源として採用されている。しかしながら、前記リチウムコバルト複合酸化物は比較的高価であるため、資源的に豊富で安価なニッケルやマンガンをベースとしたリチウムとの複合酸化物への切り替えが注目されている。

【0003】マンガン酸化物の中で、マンガンと酸素のみで構成される二酸化マンガンは可逆性に乏しく、充放電特性が劣るために、例えば $LiMn_2O_4$ のようにマンガン酸化物にリチウム塩を導入したスピネル結晶構造を持つリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いることが提案されている（米国特許第4,507,371号明細書）。

【0004】しかしながら、リチウムマンガン複合酸化物の中で Li/Mn の元素比が $1/2$ である定比組成のスピネル構造を有する $LiMn_2O_4$ は、例えばM.

M. Thackerayが発表した“Journal of the Electrochemical Society; Vol. 142, No. 8, 2558-2563頁”の論文に開示されているように充放電の繰り返し（サイクル）による充放電容量の低下が大きいという問題があった。このため、同論文に開示されているように Li/Mn の元素比が $1/2$ である定比組成よりも Li 濃度を僅かに高い組成（ $Li_{1.03}Mn_{1.97}O_4$ ）のものを選択したり、前記定比組成のリチウムマンガン複合酸化物に例えば Mg, Zn のような別のイオンを配合することによりマンガンの酸化度を3.5以上に上げることによって、サイクル特性を向上させることが検討されている。

【0005】また、米国特許第5,316,877号明細書には $Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ や $Li_{1.1}Mn_{1.9}O_4$ のような定比組成の $LiMn_2O_4$ スピネル化合物に Li を添加したリチウムマンガン複合酸化物は良好なサイクル特性を有することが開示されている。

【0006】さらに、米国特許第5,425,932号明細書には Li 濃度を定比組成より大きくした組成（ $Li_{1.05}Mn_2O_4$ ）を有するリチウムマンガン複合酸化物は容量が高く、サイクル特性も改善されることが開示されている。

【0007】しかしながら、前述したM. M. Thackerayの論文に記載されたリチウムマンガン複合酸化物は Li イオンを定比組成より0.03モル多く加えることによって10サイクル程度までのサイクル特性の改善がなされるものの、それ以上の繰り返しの場合の結果は記載されていない。

【0008】また、米国特許第5,316,877号明細書の実施例には、10サイクルまでの試験例が記載されているだけで長期間のサイクル特性については示されていない。

【0009】さらに、米国特許第5,425,932号明細書に記載された $Li_{1.05}Mn_2O_4$ は初期容量が前記米国特許第5,316,877号明細書のものよりも高い容量を有するものの、サイクル数の増加と共に容量が若干低下する。ただし、その後は120サイクルまでの容量は殆ど変化しない。

【0010】以上、前述した3つの従来技術に開示されたリチウムマンガン複合酸化物は定比組成のリチウムマンガン複合酸化物よりも充放電サイクル特性の改善が見られるものの、必ずしも十分なものではない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のリチウムマンガン複合酸化物よりも充放電の繰り返しによる劣化、つまりサイクル劣化の少ない正極活物質を含む正極を備えたリチウムイオン二次電池を提供しようとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるリチウム二次電池は、正極活物質を含む正極と負極活物質を含む負極との間で充放電時にリチウムイオンの吸蔵・放出がなされるリチウムイオン二次電池において、前記正極活物質は、一般式 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}Fe_yO_4$ で表わされ、 x および y が x, y を直交座標とする二次元平面における下記点A～Dで規定された多角形の内部の領域にあるリチウムマンガン鉄スピネル化合物からなることを特徴とするものである。

【0013】

点A ($x_1=0.030, y_1=0.050$)

点B ($x_2=0.110, y_2=0.050$)

点C ($x_3=0.050, y_3=0.200$)

点D ($x_4=0.030, y_4=0.200$)

本発明に係わるリチウム二次電池において、前記負極活物質はコークス、球状メソフェーズカーボンおよび繊維状メソフェーズカーボンから選ばれる少なくとも1つの炭素質材料からなることが好ましい。

【0014】本発明に係わるリチウム二次電池において、前記正極活物質は、一般式 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}Fe_yO_4$ で表わされ、 x および y が x, y を直交座標とする二次元平面における下記点A、E、Fで規定された三角形の内部の領域にあるリチウムマンガン鉄スピネル化合物からなることがより好ましい。

【0015】

点A ($x_1=0.030, y_1=0.050$)

点E ($x_5=0.075, y_5=0.050$)

点F ($x_6=0.030, y_3=0.150$)

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関わるリチウム二次電池を図1を参照して詳細に説明する。例えばステンレス鋼製の正極缶1内には、正極2が収納されている。セパレータ3は、前記正極2上配置されている。前記セパレータ3には、電解質を誘起溶媒で溶解した非水電解液が含浸保持されている。負極4は、前記セパレータ3上に配置されている。前記正極缶1の開口部には、絶縁ガasket 5を介して負極缶6が設けられており、この負極缶6および前記正極缶1のかしめ加工により前記正極缶1および前記負極缶6内に前記正極2、セパレータ3および負極4が密閉されている。

【0017】次に、前記正極2、負極4およびセパレータ3および非水電解液について詳細に説明する。

(1) 正極2

この正極2は、一般式 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}Fe_yO_4$ で表わされ、 x および y が図2に示す x, y を直交座標とする二次元平面における下記点A～Dで規定された多角形の内部の領域にあるリチウムマンガン鉄スピネル化合物からなる正極活物質と、導電助剤と、結着剤とを含む混合物を加圧成形することにより作製される。

【0018】

点A ($x_1=0.030, y_1=0.050$)

点B ($x_2=0.110, y_2=0.050$)

点C ($x_3=0.050, y_3=0.200$)

点D ($x_4=0.030, y_4=0.200$)

前記一般式の x, y の組成は、図2に示す点Bと点Cで結ばれる直線より x および y の値が大きい場合には放電容量が小さくなる恐れがある。また、図2に示す点Cと点Dで結ばれる直線より y の値が大きい場合にも放電容量が小さくなる恐れがある。図2に示す点Aと点Bで結ばれる直線よりは y の値が小さい場合および点Aと点Dで結ばれる直線よりは x の値が小さい場合は充放電サイクル特性が劣る恐れがある。

【0019】特に、一般式 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}Fe_yO_4$ で表わされ、 x および y が図2に示す x, y を直交座標とする二次元平面における下記点A、E、Fで規定された三角形の内部の領域にあるリチウムマンガン鉄スピネル化合物からなることがより好ましい。

【0020】

点A ($x_1=0.030, y_1=0.050$)

点E ($x_5=0.075, y_5=0.050$)

点F ($x_6=0.030, y_3=0.150$)

前記導電剤としては、電池内において化学変化を起こさない電子伝導性材料であればいかなるものでもよい。例えば天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛）、人口黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維または金属粉（銅、ニッケル、アルミニウム、銀等）、金属繊維、ポリフェニレン誘導体などの導電性材料から選ばれる1種またはこれらの混合物を用いることができる。特に、導電剤としては黒鉛とアセチレンブラックの混合物を用いることが好ましい。前記導電剤は、前記リチウムマンガン鉄スピネル化合物に対して1～50重量%、より好ましくは2～30重量%配合することが望ましい。前記カーボンや黒鉛を導電剤として用いる場合には前記リチウムマンガン鉄スピネル化合物に対して2～15重量%配合することが好ましい。

【0021】前記結着剤としては、例えばでんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシセルロース、ヒドロキシプロピルアルコール、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、エチレン-プロピレン-ジエンポリマ（EPDM）、スルホン化エチレン-プロピレン-ジエンポリマ、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマから選ばれる1種またはこれらの混合物を用いることができる。ただし、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いる場合には、例えばイソシアネート基を持つ化合物を添加して前記官能基を失活することが好ましい。

【0022】前記正極中には、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマ、ガラス、炭素などの繊維等からなるフィラーが配合されることを許容する。このようなフィラーは、前記リチウムマンガン鉄スピネル化合物に対して30重量%以下配合することが好ましい。

【0023】(2)負極4

この負極4は、負極活物質、導電剤および結着剤からなる混合物を加圧成形することにより作製される。

【0024】前記負極活物質としては、例えば人造黒鉛、天然黒鉛、熱分解炭素、コークス、樹脂焼成体、メソフェーズ小球体、メソフェーズ系ピッチ等を用いることができる。特に、コークス、球状メソフェーズカーボンおよび繊維状メソフェーズカーボンから選ばれる少なくとも1つの炭素質材料を用いることが好ましい。

【0025】前記導電材としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック等を用いることができる。前記結着剤としては、例えばスチレン・ブタジエンラテックス(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、ニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン3元系共重合体、ポリトリフルオロエチレン(PTFE)、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体等を用いることができる。

【0026】(3)セパレータ3

このセパレータ3は、例えばポリプロピレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマ、ガラス繊維、ポリエチレン-アルミナ繊維、フッ素系ポリマ、セルロース系ポリマ、ポリイミド、ナイロン等からなる。これらの中で、耐有機溶媒性と疎水性を有するポリプロピレン、ポリプロピレンが好ましく、特にポリプロピレンが最も好ましい。

【0027】前記セパレータ3は、微孔性シート、不織布、織布等の形態を有する。微孔性セパレータの空孔率は、ASTM D2873による値で35~39%であることが好ましい。前記微孔性セパレータは、SEM観察による長径において最大で0.05~0.15 μ m、短径で最大0.01 μ mの孔径を有することが好ましい。より好ましい孔径は、長径において最大で0.1~0.14 μ m、短径で最大0.03 μ mである。

【0028】前記セパレータの厚さは、20~30 μ m、より好ましくは25 μ m前後であることが望ましい。前記セパレータの他の物性は、空気透過抵抗がASTM D726による値で25~60sec/10m²、収縮率がASTM D1204、90℃、60分間

による値で5%未満、引張り強度がASTM D882によるMD値で1055kg/cm²程度、TD値で84kg/cm²程度であることが好ましい。

【0029】前記セパレータは、数枚張り合わせて使用することが好ましい。この場合の張合わせ枚数は2枚が最も好ましい。前記セパレータは、必要に応じてグロー放電処理、コロナ放電処理、プラズマ放電処理等を施すことを許容する。また、必要に応じてポリエチレンオキシド系イオン伝導性膜を張合わせてもよい。

10 【0030】(4)非水電解液

この非水電解液は、電解質を非水溶媒で溶解した組成を有する。前記電解質としては、例えばホウフッ化リチウム(LiBF₄)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF₆)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、塩化アルミニウムリチウム(LiAlCl₄)、LiSbF₆、LiBiOCl₁₀、低級脂肪族カルボン酸リチウム、LiCl、LiBr、LiI、クロロボランリチウム、4-フェニル

20 硼酸リチウムから選ばれる1種または2種以上のリチウム塩を挙げることができる。

【0031】前記非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、ジメチルスルフォキシド、ジオキソラン、1,3-ジオキソラン、ジオキソラン誘導体、ホルムアルデヒド、ドメチルホルムアルデヒド、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメタキシメタン、スルホラン、3-メチル-2-オキソゾリンジノン、ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルTONの非プロトン性有機溶媒から選ばれる1種または2種以上の混合物を挙げることができる。プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよびブチレンカーボネートと、1,2-ジメトキシエタンおよびジエチルカーボネートの混合物(混合溶媒)を用いる場合には、前者/後者の比率を0.4/0.6~0.6/0.4にすることが好ましい。

【0032】前記非水電解液は、少なくともエチレンカーボネートと六フッ化リン酸リチウムを含むことが好ましい。特に、プロピレンカーボネートまたはエチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンおよび/またはジエチルカーボネートの混合溶媒にトリフルオロメタンスルホン酸、リチウム過塩素酸リチウムおよび六フッ化リン酸リチウムから選ばれる少なくとも1種の電解質を溶解したものが好ましい。

50 【0033】前記電解質の非水溶媒に対する溶解量は、

0.5~1.5モル/lとすることが望ましい。前記非水電解液の電池内への添加量は、特に限定されないが、正極活物質、負極活物質（炭素質材料）の量や電池サイズによって決定すればよい。

【0034】以上説明した本発明によれば、一般式 $Li_{1-x}Mn_{2-x-y}Fe_yO_4$ で表わされ、つまりMnサイトの一部をLiおよびFeで置換した組成を有し、xおよびyがx、yを直交座標とする二次元平面における特定の点で規定された多角形の内部の領域にあるリチウムマンガン鉄スピネル化合物からなる正極活物質を含む正

極を備えることによって、充放電サイクル寿命が長いリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0035】特に、xおよびyがx、yを直交座標とする二次元平面における前記多角形の領域より狭い特定の点で規定された三角形の内部の領域にあるリチウムマンガン鉄スピネル化合物からなる正極活物質を含む正極を用いることによって、充放電サイクル寿命をより一層が長いリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0036】また、コークス、球状メソフェーズカーボンおよび繊維状メソフェーズカーボンから選ばれる少なくとも1つの炭素質材料を含む負極を用いれば、充放電サイクル寿命をよりさらに向上されたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0037】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

（実施例1）まず、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）と電解二酸化マンガン（ MnO_2 ）と酸化鉄（ Fe_2O_3 ）をリチウムとマンガンと鉄のモル比が1.050:1.90:0.050になるように10g（全量）を秤量し、アルミナ乳鉢で30分間粉砕混合して混合粉末を調製した。つづいて、この混合粉末をアルミナ製ボートに充填し、このボートを電気炉に設置して空気雰囲気中、500℃まで2時間かけて昇温し、この温度を24時間保持した。ひきつづき、800℃まで1.2時間かけて昇温し、この温度を24時間保持した後、2℃/minの速度で600℃まで冷却することによりリチウムマンガン鉄複合酸化物を合成した。

【0038】得られたリチウムマンガン鉄複合酸化物をCuK α 線を用いてX線回折を行った。その結果、回折角2 θ が10°~90°の範囲で測定された全てのX線回折ピークが立方晶の結晶構造を持つリチウムマンガン鉄スピネルに帰属するX線回折ピークが現れることが確認された。また、面指数が（511）で示されるX線回折ピークより高角度側で格子指数aを算出した。その結果、a=0.823nmであった。

【0039】次いで、前記リチウムマンガン鉄スピネル（正極活物質）80重量部と導電材としてのアセチレンブラック17重量部と結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末3重量部とを秤量した。つづいて、前記正極活物質およびアセチレンブラックを自動乳鉢を用い

て20分間混合した後、前記ポリテトラフルオロエチレン粉末を加え、前記ポリテトラフルオロエチレンが十分に繊維化するまで約20分間混合した。ひきつづき、この混合物をロールプレス機により0.25~0.27mmのシート状に延ばし、集電体であるステンレス網体に圧着した。その後、前記集電体に付着した活物質部分が10mm×10mmになるように余分な活物質シートを前記集電体から除去し、Tiリードを放電溶接することにより正極を作製した。

【0040】次いで、ニッケルリードが溶接されたニッケル網体にリチウム金属箔を圧着した負極および前記正極をガラス質のセパレータを介して対峙させ、これらを照合電極と共に電解液が収容されたガラス製容器に浸漬して測定セルを組み立てた。なお、前記照合電極はステンレス網体にリチウム金属箔を圧着した構造を有し、前記容器内に前記正極と近接して浸漬した。また、前記電解液としては六フッ化リン酸リチウム（ $LiPF_6$ ）をエチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートの混合溶媒（混合体積比率1:1）に1.0モル/l溶解した組成のものを使用した。

【0041】（実施例2）まず、水酸化リチウム・一水和物（ $LiOH \cdot H_2O$ ）と電解二酸化マンガン（ MnO_2 ）と酸化鉄（ Fe_2O_3 ）をリチウムとマンガンと鉄のモル比が1.033:1.867:0.100になるように10g（全量）を秤量し、アルミナ乳鉢で30分間粉砕混合して混合粉末を調製した。つづいて、この混合粉末をアルミナ製ボートに充填し、このボートを電気炉に設置して空気雰囲気中、500℃まで2時間かけて昇温し、この温度を24時間保持した。ひきつづき、800℃まで1.2時間かけて昇温し、この温度を24時間保持した後、2℃/minの速度で600℃まで冷却することによりリチウムマンガン鉄複合酸化物を合成した。

【0042】得られたリチウムマンガン鉄複合酸化物をCuK α 線を用いてX線回折を行った。その結果、回折角2 θ が10°~90°の範囲で測定された全てのX線回折ピークが立方晶の結晶構造を持つリチウムマンガン鉄スピネルに帰属するX線回折ピークが現れることが確認された。また、面指数が（511）で示されるX線回折ピークより高角度側で格子指数aを算出した。その結果、a=0.823nmであった。

【0043】次いで、前記リチウムマンガン鉄スピネルを正極活物質として用いて実施例1と同様な方法により正極を作製した。この後、前記正極を用いて実施例1と同様な方法により測定セルを組み立てた。

【0044】（実施例3）まず、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）と電解二酸化マンガン（ MnO_2 ）と酸化鉄（ Fe_2O_3 ）をリチウムとマンガンと鉄のモル比が1.050:1.850:0.100になるように10g（全量）を秤量し、アルミナ乳鉢で30分間粉砕混合

して混合粉末を調製した。つづいて、この混合粉末をアルミナ製ボートに充填し、このボートを電気炉に設置して空気雰囲気中、500℃まで2時間かけて昇温し、この温度を24時間保持した。ひきつづき、800℃まで1.2時間かけて昇温し、この温度を24時間保持した後、2℃/minの速度で600℃まで冷却することによりリチウムマンガン鉄複合酸化物を合成した。

【0045】得られたリチウムマンガン鉄複合酸化物をCuK α 線を用いてX線回折を行った。その結果、回折角2 θ が10°～90°の範囲で測定された全てのX線回折ピークが立方晶の結晶構造を持つリチウムマンガン鉄スピネルに帰属するX線回折ピークが現れることが確認された。また、面指数が(511)で示されるX線回折ピークより高角度側で格子指数aを算出した。その結果、a=0.823nmであった。

【0046】次いで、前記リチウムマンガン鉄スピネルを正極活物質として用いて実施例1と同様な方法により*

*正極を作製した。この後、前記正極を用いて実施例1と同様な方法により測定セルを組み立てた。

【0047】(実施例4～12)炭酸リチウム(Li₂CO₃)、電解二酸化マンガン(MnO₂)および酸化鉄(Fe₂O₃)を原料とし、実施例1と同様な方法により下記表1に示す組成、結晶構造、格子定数を有する9種のリチウムマンガン鉄スピネルを合成した。

【0048】次いで、前記各リチウムマンガン鉄スピネルを正極活物質として用いて実施例1と同様な方法により9種の正極を作製した。この後、これら正極を用いて実施例1と同様な方法により9種の測定セルを組み立てた。なお、下記表1には前述した実施例1～3で合成したリチウムマンガン鉄スピネルの組成、結晶構造、格子定数を併記する。

【0049】

【表1】

実施例	Li _{1-x-y} Mn _{2-x-y} Fe _y O ₄			結晶構造	格子定数 (nm)
	Li	Mn	Fe		
	x	2-x-y	y		
1	0.050	1.900	0.050	スピネル	0.823
2	0.033	1.867	0.100	スピネル	0.823
3	0.050	1.850	0.100	スピネル	0.823
4	0.033	1.767	0.200	スピネル	0.823
5	0.050	1.800	0.150	スピネル	0.823
6	0.100	1.850	0.050	スピネル	0.823
7	0.050	1.750	0.200	スピネル	0.823
8	0.075	1.875	0.050	スピネル	0.822
9	0.030	1.820	0.150	スピネル	0.824
10	0.075	1.825	0.100	スピネル	0.822
11	0.030	1.920	0.050	スピネル	0.823
12	0.030	1.870	0.100	スピネル	0.823

【0050】(比較例1)まず、炭酸リチウム(Li₂CO₃)と電解二酸化マンガン(MnO₂)と酸化鉄(Fe₂O₃)をリチウムとマンガンと鉄のモル比が1.000:1.90:0.100になるように10g(全量)を秤量した以外、実施例1と同様な方法によりリチウムマンガン鉄複合酸化物を合成した。

【0051】得られたリチウムマンガン鉄複合酸化物をCuK α 線を用いてX線回折を行った。その結果、回折角2 θ が10°～90°の範囲で測定された全てのX線回折ピークが立方晶の結晶構造を持つリチウムマンガン鉄スピネルに帰属するX線回折ピークが現れることが確認された。また、面指数が(511)で示されるX線回

※折ピークより高角度側で格子指数aを算出した。その結果、a=0.824nmであった。

【0052】次いで、前記各リチウムマンガン鉄スピネルを正極活物質として用いて実施例1と同様な方法により正極を作製した。この後、この正極を用いて実施例1と同様な方法により測定セルを組み立てた。

【0053】(比較例2～9)炭酸リチウム(Li₂CO₃)、電解二酸化マンガン(MnO₂)および酸化鉄(Fe₂O₃)を原料とし、実施例1と同様な方法により下記表2に示す組成、結晶構造、格子定数を有する8種のリチウムマンガン鉄スピネルを合成した。

【0054】次いで、前記各リチウムマンガン鉄スピネ

ルを正極活物質として用いて実施例1と同様な方法により8種の正極を作製した。この後、これら正極を用いて実施例1と同様な方法により8種の測定セルを組み立てた。なお、下記表2には前述した比較例1で合成したり*

*チウムマンガン鉄スピネルの組成、結晶構造、格子定数を併記する。

【0055】

【表2】

比較例	$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$			結晶構造	格子定数 (nm)
	Li x	Mn $2-x-y$	Fe y		
1	0	1.900	0.100	スピネル	0.824
2	0.200	1.800	0	スピネル	0.821
3	0	2.000	0	スピネル	0.824
4	0.300	1.700	0.100	スピネル	0.821
5	0.033	1.967	0	スピネル	0.824
6	0	1.800	0.200	スピネル	0.824
7	0.125	1.825	0.050	スピネル	0.821
8	0.100	1.750	0.150	スピネル	0.822
9	0.100	1.800	0.100	スピネル	0.822

【0056】前記実施例1～12および比較例1～9の測定セルを20℃に保持した恒温室内にて1mA/cm²の定電流密度で充電し、電圧が4.3Vに達した時点で充電を終了し、10分間の休止後、1mA/cm²の定電流密度で放電を行い、電圧が3.0Vに達した時点で放電を終了し、次の充電モードに切り替える前に10分間休止を行うサイクル試験を行った。このような充放電サイクル試験による実施例1～3の結果を図3に、実施例4～8の結果を図4に、実施例9～12の結果を図5に、比較例1～4の結果を図6に、比較例5～9の結果を図7に、それぞれ示す。

【0057】図3～図7から明らかなように一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$ で表され、xおよびyが前述した図2に示すx、yを直交座標とする二次元平面における点A～Dで規定された多角形の内部の領域にあるリチウムマンガン鉄スピネルを正極活物質として含む正極を備えた実施例1～12の測定セルは放電容量も大きく、かつ充放電サイクルによる放電容量の劣化も殆ど見られず、優れた特性を有することがわかる。

【0058】これに対し、比較例1、3、5の測定セルは初期の放電容量がそれぞれ106mAh/g、121mAh/gおよび119mAh/gと高い値を示すものの、サイクル数の増大に伴って放電容量が徐々に低下する。また、比較例2、4、6～9はサイクル数の増大にかかわらず安定した放電容量を維持できるものの、実施例1～12の測定セルに比べて初期の放電容量が小さいことがわかる。

【0059】(実施例13、14)実施例1、3で合成したりチウムマンガン鉄スピネルからなる正極活物質8※50

※0重量部、導電材としてのアセチレンブラック17重量部および結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末3重量部をそれぞれ秤量した。つづいて、前記各正極活物質およびアセチレンブラックを自動乳鉢を用いて20分間混合した後、前記ポリテトラフルオロエチレン粉末を加え、前記ポリテトラフルオロエチレンが十分に繊維化するまで約20分間混合した。ひきつづき、この混合物をロールプレス機により0.27mmのシート状に延ばし、集電体であるステンレス網体に圧着した。その後、前記集電体に付着した活物質部分が20mm×20mmになるように余分な活物質シートを前記集電体から除去し、Tiリードを放電溶接することにより2種の正極を作製した。なお、前記正極に含まれる前記リチウムマンガン鉄スピネルからなる正極活物質は、0.2gであった。

【0060】また、市販の平均径9μm、平均長さ20μmのメソフェーズカーボンファイバ粉末97重量部と結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末3重量部とを秤量した。つづいて、前記メソフェーズカーボンファイバ粉末および前記ポリテトラフルオロエチレンが十分に繊維化するまで約20分間混合した。ひきつづき、この混合物をロールプレス機により厚さ約0.15mmのシート状に延ばし、集電体であるステンレス網体に圧着した。その後、前記集電体に付着した活物質部分が20mm×20mmになるように余分な活物質シートを前記集電体から除去し、Tiリードを放電溶接することにより負極を作製した。

【0061】次いで、前記各正極および前記負極をガラス質のセパレータを介して対向させ、これを電解液が収

13

14

容されたガラス製容器に浸漬して2種のモデル電池を組み立てた。なお、前記電解液としては六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) をエチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートの混合溶媒 (混合体積比率1:1) に1.0モル/l溶解した組成のものを使用した。【0062】(比較例10) 比較例1で合成したリチウムマンガン鉄スピネルからなる正極活物質を用いて実施例13と同様な方法により正極を作製した。この後、この正極を用いて実施例13と同様な方法によりモデル電池を組み立てた。

*【0063】得られた実施例13、14および比較例10のモデル電池を20℃に保持した恒温室内にて2mAの電流でそれぞれ充放電を行った。充電は、4.3Vでカットオフし、10分間の休止後、放電を開始し、2.0Vでカットオフし、10分間休止を行う充放電を繰り返した。このような充放電サイクル試験における各モデル電池の初放電時の放電容量および10サイクル時の放電容量を調べた。その結果を下記表3に示す。

【0064】

*10 【表3】

	初期放電容量 (mAh/g)	10サイクル時の放電 容量 (mAh/g)
実施例13	16.8	16.6
実施例14	16.0	15.8
比較例10	16.8	16.4

【0065】

【発明の効果】以上詳述した如く、本発明によれば初充 20 電時での放電容量が大きく、かつ充放電サイクル寿命の長いリチウムイオン二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明におけるボタン型リチウム二次電池を示す断面図。

【図2】本発明に用いられる一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$ で表わされるリチウムマンガン鉄スピネル化合物のx、yの領域を示す線図。

【図3】本発明の実施例1～3の測定セルの充放電サイクル特性を示す線図。

【図4】本発明の実施例4～8の測定セルの充放電サイ※

※クル特性を示す線図。

【図5】本発明の実施例9～12の測定セルの充放電サイクル特性を示す線図。

【図6】比較例1～4の測定セルの充放電サイクル特性を示す線図。

【図7】比較例5～9の測定セルの充放電サイクル特性を示す線図。

【符号の説明】

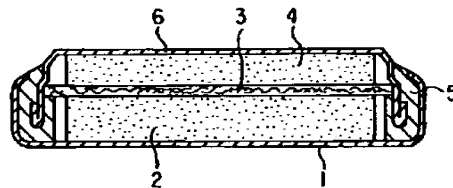
1…正極缶、

2…正極、

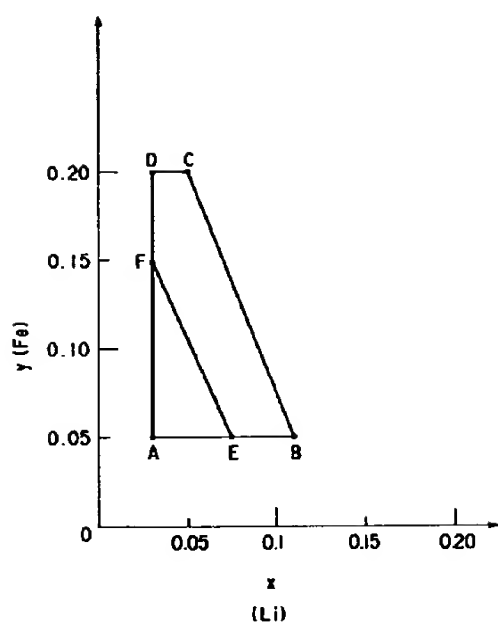
4…負極、

6…負極缶。

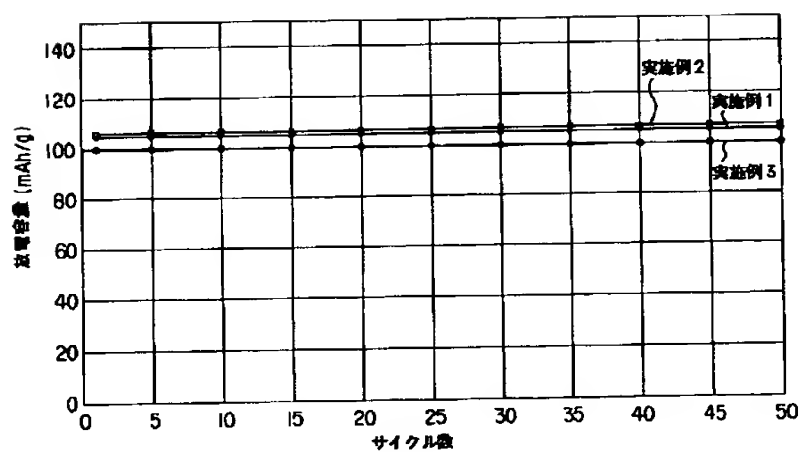
【図1】



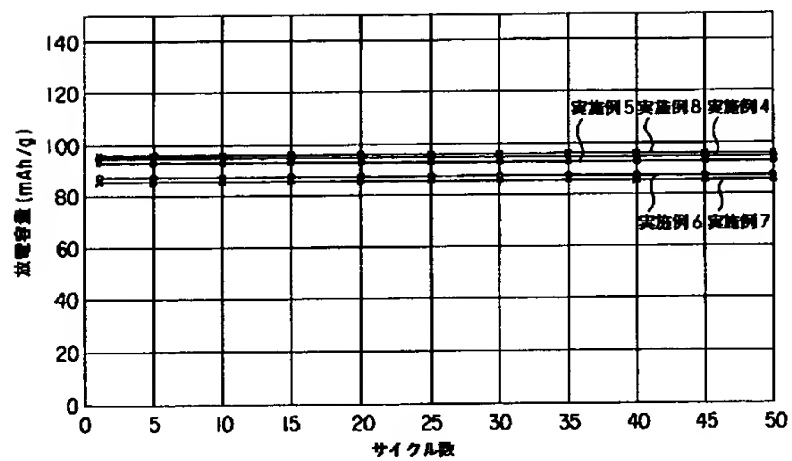
【図2】



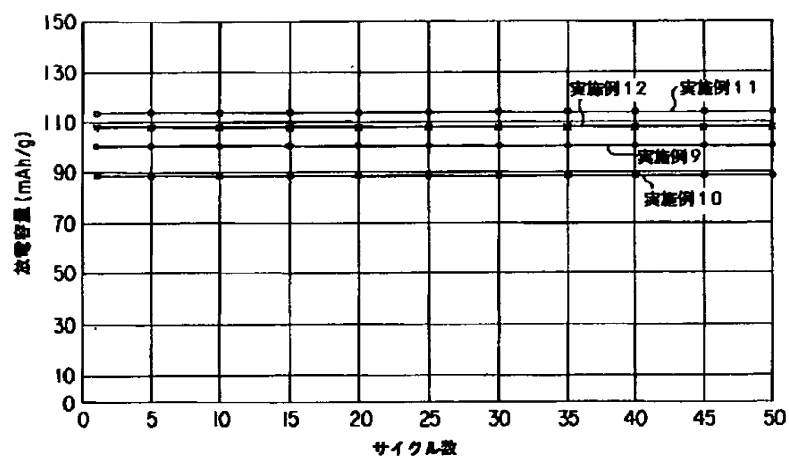
【図3】



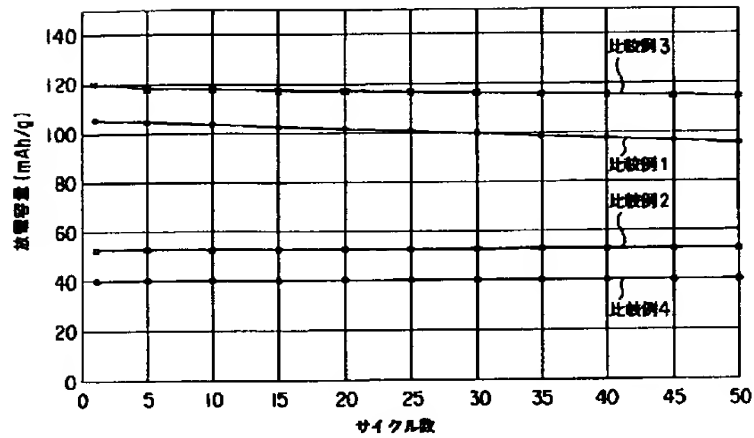
【図4】



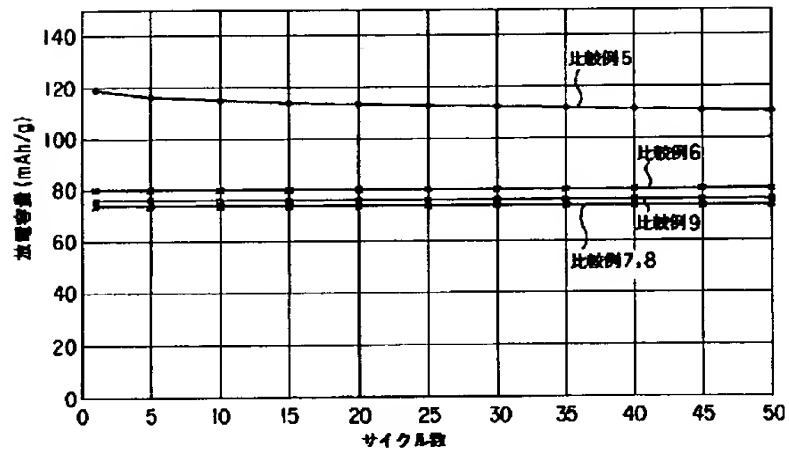
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 矢嶋 住智
 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
 電池株式会社内